

12

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80810407.9

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 09 B 67/48**

22 Anmeldetag: 22.12.80

**C 09 B 29/085, C 09 B 67/10**

30 Priorität: 27.12.79 CH 11460/79  
09.01.80 CH 134/80

71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG  
Patentabteilung Postfach  
CH-4002 Basel(CH)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
15.07.81 Patentblatt 81/28

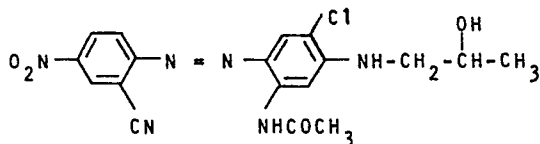
72 Erfinder: Eugster, Peter, Dr.  
Mattweg 96  
CH-4144 Arlesheim(CH)

84 Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB LI

72 Erfinder: Koller, Stefan, Dr.  
Zelglistrasse  
CH-4431 Ramlinsburg(CH)

54 **Färbestabiler Dispersionsfarbstoff und dessen Verwendung zum Färben und Bedrucken synthetischer und halbsynthetischer Fasermaterialien.**

57 Durch Suspendieren der Schmelze des bekannten, färbestabilen kristallographisch amorphen Farbstoffs der Formel



EP 0 032 109 A1

in Wasser, bei einer Temperatur von 90 bis 130°C, lässt sich dieser zur Kristallisation bringen. Man erhält ein kristallines Granulat in dem der Farbstoff vollständig in der neuen s-modifikation vorliegt.

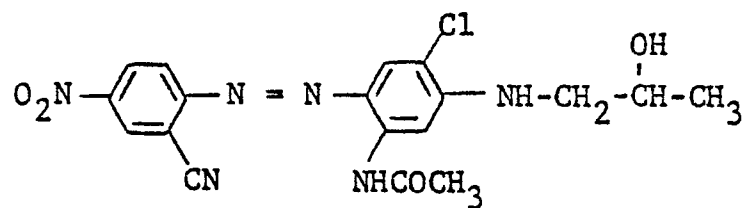
Die neue Farbstoffmodifikation ist unter Färbebedingungen dispersionsstabil und neigt nicht zu Ausflockungen.

- 1 -

1-12666/1+2/=

Färbestabiler Dispersionsfarbstoff und dessen Verwendung  
zum Färben und Bedrucken synthetischer und halbsynthetischer  
Fasermaterialien

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue färbestabile kristallographische Modifikation des Azofarbstoffes der Formel



die durch das in Fig.1 gezeigte, mit CuK- $\alpha$ 1-Strahlung aufgenommene Röntgenbeugungsdiagramm mit den charakteristischen Reflexen und die aus dem Beugungsbild errechneten d-Werte der Netzebenenabstände charakterisiert ist, wobei im folgenden nur die Linien sehr starker (ss) und starker (s) relativer Intensität berücksichtigt sind:

d [Å]: 10.9 s, 9.1 ss, 7.7 s, 6.2 s, 4.58 s, 4.34 s,  
 3.86 s, 3.57 s, 3.37 s, 3.09 s.

Bekannt ist die kristallographisch amorphe Modifikation des Farbstoffes der vorstehend genannten Formel, mit einem Erweichungsbereich unterhalb von 90°C und dessen Verwendung zum Färben und Bedrucken von Textilmaterial, insbesondere von Polyesterfasermaterial.

- 2 -

Der Farbstoff kann nach dem aus der schweizerischen Patentschrift 561.756 bekannten Verfahren durch Kuppeln von diazotiertem 2-Cyano-4-nitro-anilin und 1-[N-(8-hydroxypropyl)-amino]-2-chlor-5-acetylamino-benzol in wässrigem Medium hergestellt werden. Dabei fällt er in einer amorphen Form an, die unter den in der Färbeflotte auftretenden Bedingungen nicht ausreichend stabil ist.

Die neue färbestabile Modifikation gemäss vorliegender Erfindung, im folgenden als  $\epsilon$ -Modifikation bezeichnet, erhält man durch rasches Erhitzen einer wässrigen Suspension des amorphen Farbstoffs, die gegebenenfalls einen anionischen Dispergator enthält, auf Temperaturen oberhalb 90°C bis zur vollständigen Bildung einer flüssigen Farbstoffschmelze, diese wird gewünschtenfalls durch gleichzeitiges oder vorzugsweise erst durch anschliessendes kräftiges Rühren in der Wasserphase fein verteilt und die gebildete Suspension auf dieser Temperatur gehalten, bis die Schmelze völlig durchkristallisiert ist.

Die Umwandlung des amorphen in den kristallinen Farbstoff lässt sich leicht durch die Aufnahme von Röntgenbeugungsspektren und die Bestimmung von Schmelzpunkten verfolgen.

Zur Herstellung der neuen färbestabilen  $\epsilon$ -Modifikation geht man zweckmässig direkt von der wässrigen Kupplungssuspension des Azofarbstoffes aus, wie sie bei der Herstellung des Farbstoffes nach dem Kuppeln anfällt. Diese wird zunächst rasch auf eine Temperatur von 90 bis 130°C, gegebenenfalls unter Druck, vorzugsweise 93 bis 100°C erhitzt. Dabei geht der amorphe Farbstoff in eine flüssige Schmelze über, die auf der Wasserphase aufschwimmt. Zweckmässig erst anschliessend wird der geschmolzene Farbstoff durch starkes Rühren zu kleinen Tröpfchen zerschlagen und so in der Wasserphase fein verteilt. Dann wird die Suspension bei 90 bis 130°C, vorzugsweise 93 bis 100°C, kräftig gerührt, bis die Farb-

- 3 -

stofftröpfchen völlig durchkristallisiert sind; in der Praxis benötigt man dazu 0,5 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Stunden. Die Kristallisation kann gegebenenfalls durch Zugabe von Impfkristallen der  $\xi$ -Modifikation eingeleitet werden. Die färbestabile  $\xi$ -Modifikation wird nach ihrer Herstellung beispielsweise durch Filtrieren von der wässrigen Phase abgetrennt und einem bekannten Finish unterworfen.

Um zum Färben und Drucken technisch geeignete Farbstoffpräparate zu erhalten, kann die erfindungsgemässe  $\xi$ -Modifikation durch übliche mechanische Verfahren, gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser und geeigneter Dispergiermittel und anderer üblicher Zusätze in hohe Feinverteilung überführt werden.

Für die gegebenenfalls vorzunehmende Feinverteilung eignen sich die üblichen Vorrichtungen, wie Mühlen, beispielsweise Kugelmühlen, Schwingmühlen, Sandmühlen oder Knetter. Als Dispergiermittel kommen beispielsweise Kondensationsprodukte von ein- oder mehrkernigen aromatischen Verbindungen, wie Naphthalin, Naphthole, Phenole oder deren Sulfonsäuren, mit Formaldehyd oder anderen Substanzen, die mit aromatischen Ringen kondensieren können, wie Harnstoff, Äthylenoxid oder Isocyanate, gegebenenfalls unter Zusatz von Natriumsulfit, ferner Ligninsulfonate und nichtionische oder anionische oberflächenaktive Verbindungen in Betracht.

Unter Färbebedingungen, wie hoher Temperatur und in Gegenwart von Färbereihilfsmitteln, ändert sich die neue färbestabile  $\xi$ -Modifikation hinsichtlich Kristallgrösse und Kristallform nicht mehr, so dass die färberischen Eigenschaften und die Stabilität der Dispersion im Gegensatz zur färbestabilen amorphen Modifikation dabei nicht beeinträchtigt werden.

- 4 -

Die in hohe Feinverteilung übergeführte neue Farbstoffmodifikation eignet sich vorzüglich zum Färben von synthetischen und halbsynthetischen Textilmaterialien, wie synthetischen linearen Polyestern, z.B. Polyäthylenglykolterephthalat oder chemisch analog aufgebauten Polymeren und von halbsynthetischen Fasermaterialien, wie Cellulosetriacetat, bei Temperaturen von ungefähr 100 bis 220°C. Die neue Farbstoffmodifikation ist unter Färbebedingungen dispersionsstabil und weist dabei nicht die Nachteile der auf übliche Weise erhältlichen instabilen amorphen Modifikation des genannten Farbstoffes auf, bei Färbeverfahren, bei denen sie längere Zeit im wässrigen Medium einer höheren Temperatur ausgesetzt ist, zu Farbstoffausflockungen und Abfiltrationen zu führen, die oft ungleichmässige Färbungen mit schlechten Reibechtheiten liefern. Insbesondere beim Färben von Wickelkörpern - beispielsweise Kreuzspulen - treten auch dann keine Agglomeration, Flockung und schliesslich Abfiltration des Farbstoffes an den Spulen auf, wenn die Färbeflotte nur langsam erschöpft wird oder wenn mit einem so grossen Farbstoffüberschuss gearbeitet wird, dass niemals eine Erschöpfung des Färbebades eintritt. Deshalb ist die neue Farbstoffmodifikation besonders in der Apparatefärberei für loses Material und beim Färben von Spulen oder von Garnen hervorragend geeignet.

In den folgenden Beispielen beziehen sich Angaben über Teile, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

Das Röntgenbeugungsbild wurde mit CuK- $\alpha$ 1-Strahlung ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) aufgenommen. Als Eichsubstanz wurde  $\alpha$ -Quarz verwendet. Dessen d-Werte sind aus  $a = 4.913 \text{ \AA}$  und  $c = 5.405 \text{ \AA}$  berechnet. Die relativen Linienintensitäten sind visuell geschätzt.

Beispiel 1

Die durch Kuppeln von 74 Teilen diazotiertem 2-Cyano-4-nitro-anilin mit 95 Teilen 1-[N-( $\beta$ -Hydroxypropyl)-amino]-2-chloro-5-acetylaminobenzol erhaltene Kupplungssuspension des amorphen Azofarbstoffs wird durch direktes Aufheizen, z.B. durch Einleiten von Sattedampf, rasch auf 95°C erhitzt. Dabei geht der Farbstoff in eine dünnflüssige Schmelze über, die auf der Oberfläche der wässrigen Phase aufräumt. Durch anschliessendes intensives Rühren bei 95°C wird die flüssige organische Farbstoffphase zu kleinen Tröpfchen zerschlagen und in der Wasserphase fein verteilt. Nach 3stündigem Rühren bei 93-98°C sind die feinen Farbstofftröpfchen als kristallines Farbstoffgranulat ( $\varnothing$  ca. 0,2 - 15 mm, vorwiegend ca. 0,5 - 2 mm) in der gewünschten  $\xi$ -Modifikation durchkristallisiert. Das Granulat, das sich gut filtrieren lässt, wird abgenutscht, auf der Nutsche mit 50°C heissem Wasser gewaschen und trocken gesaugt. Der feuchte Nutschkuchen wird anschliessend bei 70-80°C im Vakuum getrocknet.

Der ursprünglich in der amorphen Modifikation vorliegende Farbstoff ist vollständig in die neue  $\xi$ -Modifikation übergeführt worden. Smp: 168-176°C(unkorr).

Beispiel 2

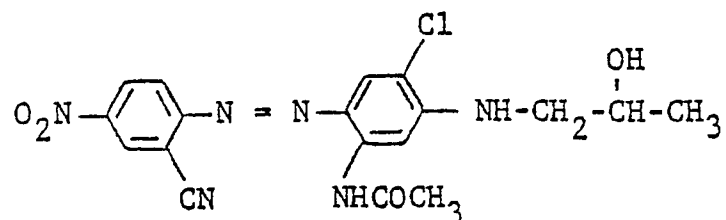
10 Teile der nach Beispiel 1 hergestellten, färbestabilen  $\xi$ -Modifikation des Farbstoffes werden unter Zusatz von 5 Teilen eines Kondensationsproduktes einer Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd in 60 Teilen Wasser mittels einer Glasperlenmühle bis zu einer ausreichenden Feinverteilung gemahlen. Anschliessend gibt man 15 Teile eines Oxyligninsulfonates zu und trocknet in einer Sprühapparatur.

In einem Druckfärbeapparat werden 40 g der so erhaltenen Farbstoffdispersion in 40 Liter Wasser von 70°C, das 4 g Oleyl-polyglykoläther enthält, suspendiert. Der pH-Wert des Färbekades wird mit Essigsäure auf 4 bis 5 eingestellt. Damit färbt man einen Wickelkörper aus 2000 g Polyäthylenglykolterephthalatgarn, indem man die Temperatur des Färbekades innerhalb von 30 Minuten von 70 auf 130°C erhöht und 50 Minuten bei dieser Temperatur hält. Nach der üblichen Fertigstellung der Färbung erhält man einen egal blaustichig rotgefärbten Wickelkörper ohne Flecken- oder Farbstoffablagerungen.

Verwendet man 10 Teile der nach Beispiel 1 erhaltenen färbeinstabilen amorphen Modifikation des Farbstoffes und verfährt im übrigen wie im obigen Beispiel angegeben, so erhält man eine blaustichig rote jedoch unegale, unbrauchbare, reibunechte Färbung mit Farbstoffablagerungen auf der Oberfläche des gefärbten Materials.

# Patentansprüche

1. Färbestabile Modifikation des Farbstoffes der Formel



gekennzeichnet durch das in Fig. 1 gezeigte Röntgenbeugungsdiagramm (CuK- $\alpha$ -Strahlung) mit den charakteristischen Reflexen und die aus dem Beugungsbild errechneten d-Werte der Netzebenenabstände:

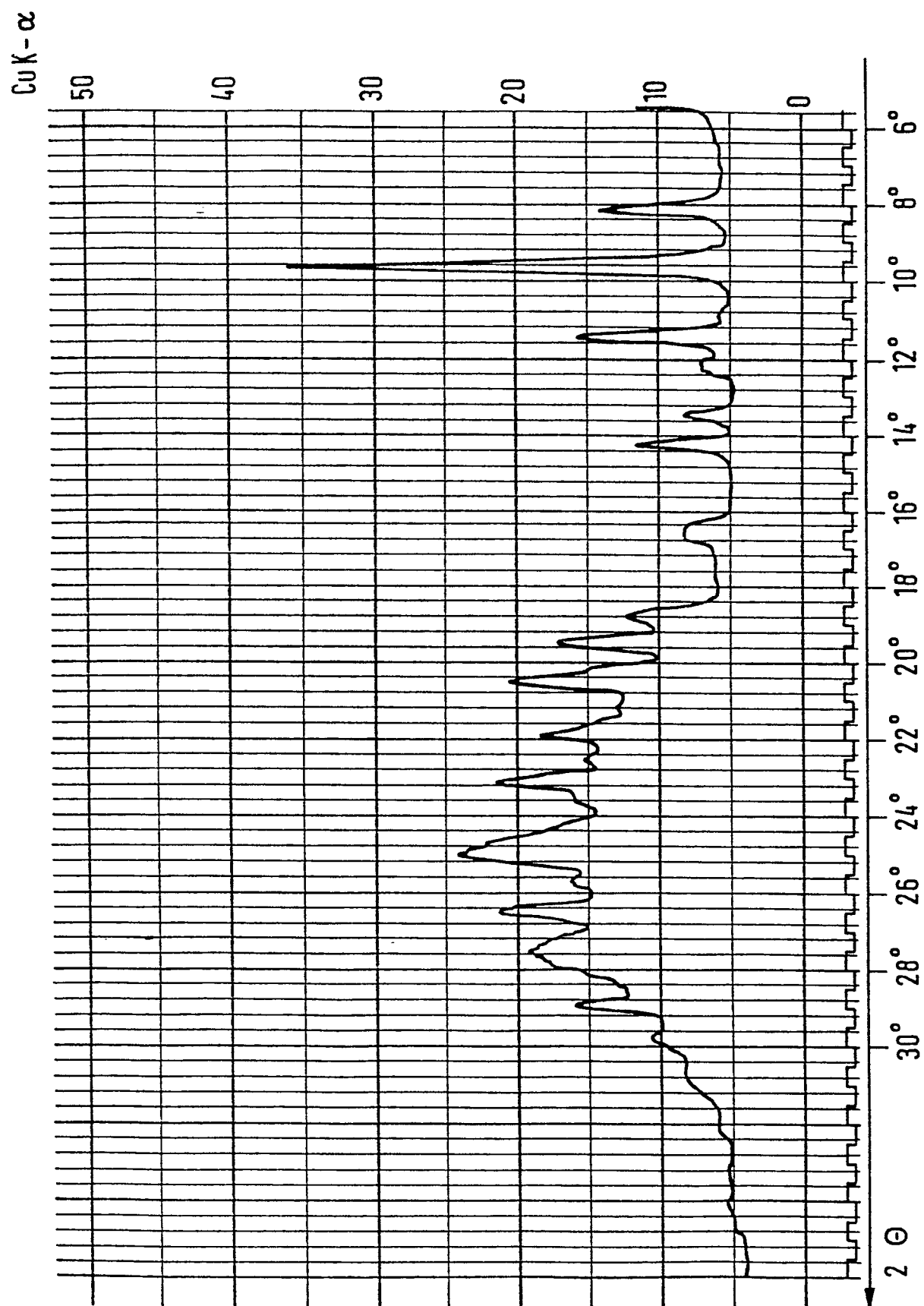
d [Å] : 10.9 s, 9.1 ss, 7.7 s, 6.2 s, 4.58 s, 4.34 s,  
3.86 s, 3.57 s, 3.37 s, 3.09 s.

2. Verfahren zur Herstellung der färbestabilen  $\epsilon$ -Modifikation gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den kristallographisch amorphen Farbstoff der angegebenen Formel in wässriger Suspension rasch auf Temperaturen oberhalb 90°C bis zur Bildung einer flüssigen Farbstoffschmelze erhitzt und die Suspension auf dieser Temperatur hält, bis die Schmelze völlig durchkristallisiert ist.
3. Verfahren gemäss Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die flüssige Farbstoffschmelze durch kräftiges Rühren in der Wasserphase fein verteilt und die Suspension 0,5 bis 10 Stunden, vorzugsweise 2 bis 5 Stunden, auf einer Temperatur von 90 bis 130°C, vorzugsweise 93 bis 100°C, hält.
4. Verfahren gemäss Patentanspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass man direkt von der bei der Herstellung des amorphen Azofarbstoffes anfallenden wässrigen Kupplungssuspension ausgeht.



- 8 -

5. Verwendung der färbestabilen  $\xi$ -Modifikation des Azofarbstoffes gemäss Patentanspruch 1 zum Färben und Bedrucken von synthetischen oder halbsynthetischen Fasermaterialien.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>CH - A - 561 756</u> (CIBA-GEIGY) * Beispiel 21 * --- <u>US - A - 2 007 382</u> (OCKMAN et al.) * Seite 1, linke Spalte, Zeile 35 bis rechte Spalte, Zeile 36 * ---	1   1-3	C 09 B 67/48 C 09 B 29/085 C 09 B 67/10
A	<u>FR - A - 2 255 352</u> (CASSELLA) & DE - A - 2 363 376 ---		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
A	<u>DE - A - 2 336 717</u> (BASF) -----		C 09 B 67/48 C 09 B 29/085 C 09 B 67/10
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	30.03 1981	DAUKSCH	